R DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBI UF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



10/518711

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. Januar 2004 (15.01.2004)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/005427 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation7: C09K 19/42, C03C 17/32, G02B 5/28, B32B 17/10, C08F 222/20
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007201
- (22) Internationales Anmeldedatum:

4. Juli 2003 (04.07.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

102 30 388.6

5. Juli 2002 (05.07.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PARKER, Robert [GB/DE]; Q 2, 9-10, 68161 Mannheim (DE). SCHNEI-DER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstr.5f, 67122 Altrip (DE). WAGENBLAST, Gerhard [DE/DE]; Am Judenacker 8, 67157 Wachenheim (DE). BÖHM, Arno [DE/DE]; Kirchwaldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE).

- (74) Anwälte: POHL, Michael usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPOSITION FOR PRODUCING A THERMAL INSULATION COATING

- (54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLLUNG EINER WÄRMEISOLATIONSBESCHICHTUNG
- (57) Abstract: The invention relates to a composition for producing a thermal insulation coating, which comprises at least one radiation-absorbing compound and at least one IR reflector constituent. The invention also relates to a thermal insulation coating comprising the aforementioned oriented and cured composition, and to a method for the production thereof.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung, die wenigstens eine Strahlung absorbierende Verbindung und wenigstens eine IR-Reflektor-Komponente umfasst, eine Wärmeisolationsbeschichtung, die diese orientierte, gehärtete Zusammensetzung umfasst, und ein Verfahren zu deren Herstellung.



Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung, die wenigstens eine
10 Strahlung absorbierende Verbindung und wenigstens eine IR-Reflektor-Komponente umfasst, eine Wärmeisolationsbeschichtung, die diese orientierte, gehärtete Zusammensetzung umfasst, und ein Verfahren zu deren Herstellung.

15 Das Problem der Abschirmung von Wärmestrahlung stellt sich insbesondere bei der Isolation von Wohn-, Büro- oder Industriebauten, insbesondere bei solchen mit großzügigen Fensterflächen, aber auch bei Transportmitteln, wie Autos und öffentlichen Verkehrsmitteln.

Es ist bekannt, zur Wärmeisolation, insbesondere zur Abschirmung von Wärmestrahlung im Wellenlängenbereich zwischen 800 nm und 2000 nm, Materialien einzusetzen, die Wärmestrahlung weitgehend reflektieren. Derartige Materialien können beispielsweise cholesterische IR-reflektierende Schichten sein.

Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline Phasen, sogenannte Mesophasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekül30 schwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülanordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G.W. Gray, P.A Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1974).

35 Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, dass die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chirale nematische (cholesterische) Phase, bei der die Längsachse der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Als Ganghöhe bezeichnet man den Abstand zwischen zwei gedachten Schichten mit identischer Ausrichtung der Moleküllängsachsen.

Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Choleste-5 rolderivaten untersucht (z.B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)). Durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffes kann die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich selektiv reflektierter Strahlung einer chiralen nematischen Schicht variiert werden.

10

Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkular-dichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht.

15 Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

Transparente Wärmeisolationsbeschichtungen sind bekannt. So beschreibt die EP-A-727306 ein laminiertes Glas, das aus zwei Glas20 platten und einer dazwischenliegenden Schicht besteht, in der ultrafeine Partikel mit dispergiert sind. Die Zwischenschicht dient zur Wärmeisolierung und UV-Absorption.

Die JP-A-281403/92 beschreibt ein Laminat, das aus einer transpa25 renten Platte und einer Beschichtung, die IR-Strahlung über einen breiten Wellenlängenbereich reflektiert, und aus einem Wellenlängen-Filter aus cholesterischem Flüssigkristall besteht, der Wellenlängen des nahen IR selektiv reflektiert und eine hohe Durchlässigkeit für sichtbares Licht besitzt. Die Verwendung von IR absorbierenden Komponenten ist nicht erwähnt.

Die DE-A-19817069 beschreibt IR-Strahlung reflektierende Farbmittel, die sich aus einem IR-Strahlung reflektierenden cholesterischen flüssigkristallinen Polymeren und lichtabsorbierenden Farb-35 mitteln zusammensetzen. Unter Farbmittel werden Verbindungen verstanden, deren Absorptionsmaximum im Bereich von 350 bis 750 nm liegt. Die Verwendung von Komponenten, die IR-Strahlung absorbieren, wird nicht erwähnt.

40 Die WO-A-99/19267 beschreibt Wärmeisolationsbeschichtungen, die eine oder mehrere cholesterische IR-reflektierende Schichten umfasst. Die Beschichtung ist transparent und farblos. Eine effektive Wärmeisolation erhält man allerdings nur mit mehreren cholesterischen Schichten.

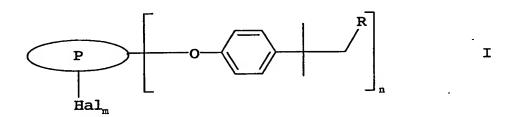
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine möglichst dünne, wirksame, getönte Wärmeisolationsbeschichtung bereitzustellen.

Die Aufgabe wurde durch eine Zusammensetzung zur Herstellung ei-5 ner Wärmeisolationsbeschichtung gelöst, umfassend

i) wenigstens eine Strahlung absorbierende tert-Alkylphenoxysubstituierte polycyclische Verbindung A der allgemeinen Formel I

10

15



worin

P für einen gegenüber Basen und Nukleophilen stabilen, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragenden, konjugierten polycylischen Rest steht, der keine Gruppierungen aus der Gruppe
-CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält;

für einen C1-C8-Alkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffkette 25 durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR1-, -CO- und -SO2-, unterbrochen sein kann, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit gleichen oder verschiedenen Resten, ausgewählt unter C1-C6-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebunde-30 nen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und/oder aromatisch ist, oder für einen C5-C8-Cycloalkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR1-, -CO- und -SO2- unterbrochen sein kann, 35 wobei das Kohlenstoffgerüst gegebenenfalls ein- oder mehrfach durch C1-C6-Alkyl substituiert ist;

R1 für Wasserstoff oder C1-C6-Alkyl steht;

40

Hal für Chlor und/oder Brom steht;

m eine Zahl von 0 bis 15 bedeutet; und

n eine Zahl von 1 bis 16 bedeutet, wobei die Summe m + n ≤ 16 ist

T/EP2003/007201

und

- ii) wenigstens eine härtbare IR-Reflektor-Komponente B, die
- a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer und wenigstens ein chirales polymerisierbares Monomer;
 - b) wenigstens ein cholesterisches polymerisierbares Monomer;
- 10 c) wenigstens ein cholesterisches vernetzbares Polymer; oder
 - d) wenigstens ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel
- 15 enthält.

Die IR-Reflektor-Eigenschaft der Komponente B ist darauf zurückzuführen, dass nach dem Orientieren und Härten der Komponente B
wenigstens ein Teil der orientierten, durch Polymerisation der

20 Monomere a) oder b) erhältlichen cholesterische Polymere bzw. wenigstens ein Teil der orientierten Polymere c) oder d) eine Ganghöhe der helikalen Überstruktur aufweisen, die einer Wellenlänge
im IR-Spektralbereich entspricht.

25 Unter Härten versteht man im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl die Polymerisation von Monomeren als auch das Vernetzen von Polymeren.

Unter Strahlung absorbierenden Verbindungen A sollen solche verstanden werden, die im Spektralbereich des Infrarot (IR-Strahlung), d. h. im Spektralbereich mit einer Wellenlänge von > 750 nm bis etwa 1 mm, vorzugsweise von 751 nm bis etwa 2000 nm, und/oder im sichtbaren Spektralbereich, d. h. im Spektralbereich mit einer Wellenlänge von 350 bis 750 nm, vorzugsweise von 550 bis 750 nm, und/oder im Spektralbereich des Ultraviolett (UV-Strahlung), d. h. im Spektralbereich mit einer Wellenlänge von 10 nm bis <350 nm, vorzugsweise von 100 nm bis 349 nm, absorbieren. Vorzugsweise absorbieren die Verbindungen A im Spektralbereich des Infrarot, insbesondere von 751 bis 2000 nm, und/oder im 800 sichtbaren Spektralbereich, insbesondere von 550 bis 750 nm. Besonders bevorzugt absorbieren die Verbindungen A im Spektralbereich des Infrarot, insbesondere von 751 bis 2000 nm, und im sichtbaren Spektralbereich, insbesondere von 751 bis 2000 nm, und im sichtbaren Spektralbereich, insbesondere von 550 bis 750 nm.

45 Die Verbindungen A können als Reinsubstanzen oder als Gemische von Stellungsisomeren oder als Stoffgemische eingesetzt werden.

Die Verbindungen A der Formel I sind beispielsweise in der PCT-Anmeldung PCT/EP 02/03279 beschrieben und basieren auf einem bei den Reaktionsbedingungen gegenüber Basen und Nukleophilen stabilen, konjugierten polycyclischen Rest P. Insbesondere weist der Rest P keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- auf.

Der Rest P kann Arylsubstituenten tragen, die basisch nicht angreifbar sind, z.B. unsubstituiertes, alkyl- und/oder alkoxysub10 stituiertes Aryl, insbesondere Phenyl, oder Hetaryl, wie 2-, 3und 4-Pyridyl und Pyrimidyl. Diese Arylsubstituenten können entweder direkt an das Ringgerüst oder bei den weiter unten aufgeführten polycyclischen Imiden auch an die Imidstickstoffatome gebunden sein.

15

Der bzw. die tert-Alkylphenoxyreste können bei solchen arylsubstituierten Resten P auch über die Arylsubstituenten an den Rest P gebunden sein, also z.B. bei Diphenyldiketopyrrolopyrrol oder N,N'-Diphenylperylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimid über die 4-20 oder 3,5-Positionen des Phenylrestes.

Vorzugsweise bedeutet P einen basenstabilen Rest aus der Gruppe der Naphthaline, Anthracene, Phenanthrene, Tetracene, Perylene, Terrylene, Quaterrylene, Pentarylene und Hexarylene, Anthrachi-25 none, Indanthrone, N-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide (im folgenden kurz "Naphthalmonoimide" genannt), N,N'disubstituierten Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurediimide (kurz "Naphthalimide"), N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide (kurz "Perylmonoimide"), N,N'-disubstituierten Pery-30 len-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide (kurz "Perylimide"), N,N'disubstituierten Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide (kurz "Terrylimide"), N,N'-disubstituierten Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimide (kurz "Quaterrylimide"), Acridine, Carbazole, Dibenzofurane, Dinaphthofurane, Benzimidazole, Benzthia-35 zole, Phenazine, Dioxazine, Chinacridone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Metallporphyrine, Cumarine, Dibenzofuranone, Dinaphthofuranone, Benzimidazolone, Indigoverbindungen, Thioindigoverbindungen, Chinophthalone, Naphthochinophthalone und Diketopyrrolopyrrole.

40

Besonders bevorzugt sind dabei Reste P aus der Gruppe der Naphthaline, Chinacridone, Diketopyrrolopyrrole, Dioxazine, Indanthrone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Naphthalmonoimide, Perylmonoimide, Perylimide, Terrylimide und Quaterrylimide, wobei die Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine,
Metallporphyrine, Terrylimide und Quaterrylimide ganz besonders

bevorzugt sind. Davon sind insbesondere die Quaterrylimide bevorzugt.

Die die Verbindungen I charakterisierenden tert-Alkylphenoxyreste sowie die gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Halogenatome können direkt oder, wie oben bereits beschrieben, über gegebenenfalls vorhandene Arylsubstituenten an das Ringgerüst der Reste P gebunden sein. Selbstverständlich können auch beide Bindungsformen in einer Verbindung I auftreten. Größere Reste P, wie Perylmonoimide, Perylimide, Terrylimide und Quaterrylimide, tragen die tert-Alkylphenoxyreste bevorzugt direkt am Ringgerüst oder weisen zumindest direkt gebundene tert-Alkylphenoxyreste zusätzlich zu arylengebundenen tert-Alkylphenoxyresten auf.

15 Je nach Größe des konjugierten Ringgerüsts enthalten die Verbindungen I mindestens 1 und bis zu 16 (n: 1 bis 16), insbesondere 2 bis 8, tert-Alkylphenoxyreste.

Beispielhaft seien für die besonders bevorzugten Reste P die ge20 nerell geeigneten und die bevorzugten Bereiche für die Summe m+n
genannt: Naphthaline: 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2; Chinacridone: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 4; Diketopyrrolopyrrole: 1 bis
6, insbesondere 2 bis 4; Dioxazine: 1 bis 8, insbesondere 2 bis
4; Indanthrone: 1 bis 6, insbesondere 2 bis 4; Metallphthalo25 cyanine: 1 bis 16, insbesondere 4 bis 8; Metallnaphthalocyanine:
1 bis 16, insbesondere 8 bis 16; Naphthalmonoimide: 1 bis 4, insbesondere 1 bis 2; Perylmonoimide: 1 bis 6, insbesondere 1 bis 3;
Perylimide: 1 bis 8, insbesondere 2 bis 6; Terrylimide: 1 bis 12,
insbesondere 2 bis 8; Quaterrylimide: 1 bis 14, insbesondere 2
30 bis 8.

Weisen die Reste P zusätzliche Arylsubstituenten auf, die nicht zur Bindung der tert-Alkylphenoxyreste dienen, erniedrigt sich natürlich die maximal mögliche Summe m+n entsprechend.

Die tert-Alkylphenoxyreste sowie die gegebenenfalls vorhandenen Hal-Substituenten sind über den Rest P vorzugsweise statistisch verteilt.

40 Im folgenden sind geeignete Beispiele für die in Formel I auftretenden Reste R und ${\bf R}^1$ sowie für deren Substituenten aufgeführt.

C₁-C₆-Alkyl steht beispielsweise für Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec-Butyl, tert-Butyl, Pentyl, Isopen-45 tyl, Neopentyl, tert-Pentyl, Hexyl und 2-Methylpentyl. C₁-C₈-Alkyl steht neben diesen Resten weiterhin beispielsweise für Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl und Isooctyl.

C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Grup5 pierungen -O- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für
2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl,
2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2und 3-Propoxypropyl, 2- und 3- Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxybutyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxahep10 tyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl,
4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl und 3,6,9-Trioxaundecyl.

C1-C8-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -S- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für
2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Isopropylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 2- und
3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3- Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl,
4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 4,8-Dithiadecyl,
3,6,9-Trithiadecyl und 3,6,9-Trithiaundecyl.

- 25 C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -NR¹- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für 2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Monomethylaminobutyl, 6-Me- thyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheyptyl, 3,6-Diazaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazadecyl,
 - tyl, 3,6-diazaneptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaneyptyl, 3,6-Diazaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triazaundecyl und 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl.
- 35 C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -CO- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise fürpropan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethylpentan-3-on-1-yl.
- 40 C₁-C₈-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -SO₂- unterbrochen sein kann, steht beispielsweise für 2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonylethyl, ethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Buthylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 45 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und

4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl.

C₁-C₆-Alkoxy steht z. B. für Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy,
5 Butoxy, Isobutoxy, sec-Butoxy, tert-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy,
Neopentoxy, tert-Pentoxy und Hexoxy.

Der über ein Stickstoffatom gebundene 5- bis 7-gliedrige heterocyclischer Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält 10 und/oder aromatisch sein kann, steht beispielsweise für Pyrrol, Pyrazol, Imidazol, Triazol, Pyrrolidin, Pyrazolin, Pyrazolidin, Imidazolin, Imidazolidin, Pyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Piperidin, Piperazin, Oxazol, Isooxazol, Thiazol, Isothiazol, Indol, Chinolin, Isochinolin oder Chinaldin.

15

C5-C8-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, NR1-, -CO- und -SO2-, unterbrochen sein kann, wobei das Kohlenstoffgerüst ein- oder mehrfach durch C1-C6-Alkyl substituiert sein kann, steht bei-20 spielsweise für Cyclopentyl, 2- und 3-Methylcyclopentyl, 2- und 3-Ethylcyclopentyl, Cyclohexyl, 2-, 3- und 4-Methylcyclohexyl, 2-, 3- und 4-Ethylcyclohexyl, 3- und 4-Propylcyclohexyl, 3- und 4-Isopropylcyclohexyl, 3- und 4-Butylcyclohexyl, 3- und 4-sec-Butylcyclohexyl, 3- und 4-tert-Butylcyclohexyl, Cycloheptyl, 2-, 3-25 und 4-Methylcycloheptyl, 2-, 3- und 4-Ethylcycloheptyl, 3- und 4-Propylcycloheptyl, 3- und 4-Isopropylcycloheptyl, 3- und 4-Butylcycloheptyl, 3- und 4-sec-Butylcycloheptyl, 3- und 4-tert-Butylcycloheptyl, Cyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Methylcyclooctyl, 2-, 3-, 4- und 5-Ethylcyclooctyl, 3-, 4- und 5-Propylcyclooctyl, 30 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl.

Als Beispiele für bevorzugte tert-Alkylphenoxyreste seien p-(1,1-Dimethylpropyl)phenoxy, p-(1,1-Dimethylpropyl)phenoxy, p-(1,1-Dimethylpropyl)phenoxy, p-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phenoxy, p-(2-Cyclopentyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy, p-(2-Cyclohe-xyl-1,1-dimethylethyl)phenoxy, p-(2-Cycloheptyl-1,1-dimethyl-ethyl)phenoxy und p-(1,1-Dimethyl-2-(4-morpholinyl)ethyl)phenoxy genannt. Besonders bevorzugt ist p-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)phe-40 noxy.

Die besonders bevorzugten Naphthalmonoimide, Perylmonoimide, Perylmide, Terrylimide und Quaterrylimide tragen insbesondere folgende basenstabile Substituenten \mathbb{R}^2 an den Imidstickstoffatomen:

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und -SO₂-, unterbrochen sein kann, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit gleichen oder verschidesen Resten, ausgewählt unter C₁-C₆-Alkoxy und einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebenenfalls weitere Heteroatome enthält und/oder aromatisch ist;

- 10 C_5 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und -SO₂-, unterbrochen sein kann, wobei das Kohlenstoffgerüst gegebenen-falls ein- oder mehrfach durch C_1 - C_6 -Alkyl substituiert ist;
- 15 Aryl oder Hetaryl, wie Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Phenantrenyl, Pyrrolyl, Pyrazolyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyridinyl, Pyridinyl, Pyrazinyl, Indolyl, Chinolinyl, Isochinolinyl oder Chinaldinyl, das jeweils ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONH-R¹ und/oder -NH-COR¹ substituiert sein kann.

Im einzelnen seien für diese Substituenten ergänzend zu den bereits genannten Resten folgende Reste beispielhaft aufgeführt:

- 25 C₁-C₃₀-Alkyl steht neben den zuvor genannten Alkylresten weiterhin beispielsweise für Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Hexadecyl, Hexadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die Bezeichnungen Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sowie die weiter oben angeführte Bezeichnung Isooctyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen);
- Durch die Gruppierung -O- oder -S- unterbrochenes C₁-C₃₀-Alkyl steht beispielsweise für 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxa-35 tridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl; 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;
- Die Substituenten -CO-NHR¹ und -NH-COR¹ stehen beispielsweise für Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylamino-40 carbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl und Decylaminocarbonyl; Formylamino, Acetylamino und Propionylamino;
- 45 Aryl oder Hetaryl, das jeweils ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyano, -CONH- R^1 und/oder -NH-COR 1 substituiert sein kann, steht beispielsweise für 2-, 3- und 4-Methylphenyl,

2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5und 2,6- Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl, 2-, 3- und 4-Iso-5 propylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec-Butylphenyl, 2,4-, 10 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-sec-butylphenyl, 2,4,6-Tri-sec-butylphenyl, 2-, 3- und 4-tert-Butylphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Di-tertbutylphenyl und 2,4,6-Tri-tert-Butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 15 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Isopropoxyphenyl, 2,4-, 2,5-, 3,5- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxamidophenyl, 3- und 4-N-(Methyl)carboxamidophenyl und 3-20 und 4-N-(Ethyl)carboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen A sind solche, in denen P für N,N'-disubstituierte Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsärediimide 25 der Formel II steht

35 wobei \mathbb{R}^2 denn vorstehend genannten, basenstabilen Imidostickstoffatom-Substituenten entspricht.

In besonders bevorzugten Verbindungen A der Formel I, in denen P für ein Quaterrylimid II steht, stehen

R vorzugsweise für H, Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, oder Morpholinyl, besonders bevorzugt für H, Methyl, Ethyl, Butyl oder tert-Butyl und insbesondere für tert-Butyl;

40

 R^2 vorzugsweise für substituiertes Phenyl, besonders bevorzugt für ein- bis dreifach mit C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl und insbesondere für 2,6-Diisopropylphenyl;

5 n vorzugsweise für 2 bis 10, besonders bevorzugt für 4 bis 8 und insbesondere für 6; und

m vorzugsweise für 0 bis 4, besonders bevorzugt für 0 bis 2 und insbesondere für 0.

10

Die n tert-Alkylphenoxysubstituenten sowie die m Substituenten Hal sind über das Quaterrylensystem vorzugsweise statistische verteilt. Besonders bevorzugt befinden sich auf den beiden Seiten einer gedachten Achse zwischen den beiden Imid-Stickstoffatomen 15 jeweils gleich viele Substituenten.

Die Verbindungen der Formel I können mittels eines Verfahrens erhalten werden, bei dem man ein Halogenid der allgemeinen Formel III

20

25 in einem inerten stickstoffbasischen Lösungsmittel in Anwesenheit einer Base mit einem tert-Alkylphenol der allgemeinen Formel IV

umsetzt.

35 Als inertes stickstoffbasisches Lösungsmittel eignen sich hierfür insbesondere polare Lösungsmittel, vor allem Stickstoffheterocyclen, wie Pyridin, Pyrimidin, Chinolin, Isochinolin, Chinaldin und vorzugsweise N-Methylpyrrolidon, sowie Carbonsäureamide, wie N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid.

Die Lösungsmittelmenge beträgt abhängig von der Löslichkeit des Halogenids III üblicherweise 2 bis 40 g, vorzugsweise 4 bis 25 g, Lösungsmittel je g Halogenid III.

45 Als Base sind insbesondere nicht oder nur schwach nukleophile Verbindungen geeignet. Beispiele für solche Basen sind Alkalimetallhydroxide, wie Kalium- und Natriumhydroxid, Alkalimetallcar-

bonate, wie Kalium- und Natriumcarbonat, sowie Alkalimetallalkoholate tertiärer Alkohole, wie Lithium-, Natrium- und Kaliumtert-butylat, die in wasserfreier Form zum Einsatz kommen.

5 In der Regel werden 0,8 bis 1,5, vorzugsweise 1,0 bis 1,2, Moläquivalente Base je mol zu substituierendes Halogenatom eingesetzt.

Die als Ausgangsstoffe eingesetzten Halogenide III sind allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden durch Umsetzung der nichthalogenierten konjugierten polycyclischen Verbindungen mit Halogenierungsmitteln, insbesondere den elementaren Halogenen, erhältlich. Halogenide III, die die Halogenatome an Arylsubstituenten gebunden enthalten, sind bekanntermaßen in der Regel über die Einführung der halogenierten Arylreste in das polycyclische System zugänglich.

Das Molverhältnis Halogenid III zu Phenol IV hängt von der Anzahl der zu substituierenden Halogenatome ab. Im allgemeinen verwendet 20 man 1 bis 2, bevorzugt 1 bis 1,3, mol Phenol IV je mol auszutauschendes Halogenatom im Halogenid III.

Die Reaktionstemperatur liegt üblicherweise im Bereich von 50 bis 200°C, vorzugsweise bei 60 bis 140°C.

Es empfiehlt sich, die Umsetzung unter Schutzgas, z.B. Stickstoff oder Argon, durchzuführen.

Die Reaktionszeit beträgt in Abhängigkeit von der Reaktivität des 30 Halogenids III etwa 2 bis 48 h.

Durch Auswahl der Reaktionsbedingungen - Menge an Phenol IV und Base sowie der Reaktionstemperatur - kann der Halogenaustausch vorteilhaft gesteuert werden, so daß sowohl Produkte I, in denen 35 alle Halogenatome ausgetauscht sind (m=0), als auch Produkte I, die noch Halogen enthalten, problemlos hergestellt werden können. Gewünschtenfalls kann das Halogen anschließend noch aus dem Produkt I entfernt werden. Aus einem Ausgangsprodukt III können also verschiedene Produkte I nach Wunsch hergestellt werden.

Bei der Komponente B sind bevorzugte Monomere der Gruppe a) in der WO 99/19267 sowie in der deutschen Patentanmeldung P 10203938.0 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Bevorzugt ist das achirale nematische polymeri-45 sierbare Monomer der Gruppe a) difunktionell polymerisierbar und entspricht vorzugsweise der allgemeinen Formel V $Z^{1}-(Y^{1}-A^{1})_{y}-Y^{2}-M-Y^{3}-(A^{2}-Y^{4})_{w}-Z^{2}$

(∇)

worin

5 Z¹, Z² für gleiche oder verschiedene reaktive Gruppen stehen, über die eine Polymerisation erfolgen kann, bzw. Reste, die solche reaktiven Gruppen enthalten, wobei es sich bei den reaktiven Gruppen um C=C-Doppelbindungen, C≡C-Dreifachbindungen, Oxiran-, Thiiran-, Aziran-, Cyanat-, Thiocyanat-, Isocyanat-, Carbonsäure-, 10 Hydroxy- oder Aminogruppen handelt, wobei C=C-Doppelbindungen besonders bevorzugt sind;

 y^1 , y^2 , y^3 , y^4 unabhängig voneinander für eine chemische Bindung, 0, S, -CO-O-, -O-CO-, -O-CO-O-, -CO-S-, -S-CO-, -CO-N(R³)-, 15 -N(R³)-CO-, -N(R³)-CO-O-, -O-CO-N(R³)-, -N(R³)-CO-N(R³)-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, vorzugsweise -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- stehen,

wobei R3 für Wasserstoff oder C1-C4-Alkyl steht;

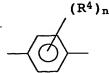
- 20 A¹, A² für gleiche oder verschiedene Spacer stehen, beispielsweise lineare C₂-C₃₀-Alkylengruppen, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkylengruppen, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein können, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten C₁-C₄-Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylenketten durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können; und wobei besonders bevorzugt A¹ und A² für -(CH₂)-n mit n = 2 bis 6 stehen;
- 30 v, w für 0 oder 1 steht;

M eine mesogene Gruppe bedeutet, die vorzugsweise die allgemeine Formel VI besitzt:

$$(T-Y^5)_m-T \qquad (VI)$$

worin

für gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphati40 sche, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste, vorzugsweise 1,4-gebundene unsubstituierte oder 1bis mehrfach, z.B. 1- bis 4-fach, substituierte Benzolringe
steht,



worin

5 R⁴ für Fluor, Chlor, Brom, $C_1-C_{20}-Alkyl$, $C_1-C_{20}-Alkoxy$, $C_1-C_{20}-Alkyl$ carbonyl, $C_1-C_{20}-Alkyl$ carbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN, vorzugsweise für Chlor, Brom oder $C_1-C_4-Alkyl$ und insbesondere für Methyl steht; und

10 n für eine ganze Zahl von 0 bis 4, vorzugsweise 0 bis 2 und insbesondere für 0 oder 1 steht;

y⁵ für gleiche oder verschiedene Brückenglieder -CO-O-, -O-CO-, -CH₂-O-, -O-CH₂-, -CO-S-, -S-CO-, -CH₂-S-, -S-CH₂, -CH=N-15 oder -N=CH- oder eine direkte Bindung, vorzugsweise -CO-O- oder -O-CO- steht, und

m eine ganze Zahl von 0 bis 3, vorzugsweise 0, 1 oder 2, bedeutet.

20

Vorzugsweise enthält die mesogene Gruppe einen substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein, insbesondere einen Methyl-substituierten 1,4-Dioxybenzol-Baustein.

25 Besonders bevorzugte mesogene Gruppen weisen die folgenden Strukturen VII auf:

30

worin

35

45

 R^4 für Fluor, Chlor, Brom, $C_1-C_{20}-Alkyl$, $C_1-C_{20}-Alkoxy$, $C_1-C_{20}-Alkyl$ carbonyl, $C_1-C_{20}-Alkyl$ carbonyloxy, Hydroxy, Nitro, CHO oder CN steht und

40 n für eine ganze Zahl von 0 bis 4 steht.

Besonders bevorzugt steht in der mesogenen Gruppe VII R^4 für Chlor, Brom oder C_1 - C_4 -Alkyl, und insbesondere für Methyl und n für 0 bis 2, insbesondere für 0 oder 1, speziell für 1.

Ganz besonders bevorzugte mesogene Gruppen weisen folgende Struktur VIII auf:

10 Das chirale polymerisierbare Monomer der Gruppe a) entspricht vorzugsweise der Formel IX

$$[(Z^{1}-Y^{1})_{o}-A^{3}-Y^{2}-M-Y^{3}]_{n}X[Y^{3}-M-Y^{2}-A^{4}-(Y^{1}-Z^{1})_{p}]_{m}$$
(IX)

15 wobei

Z1, Y1, Y2, Y3 und M wie oben definiert sind,

o, p für 0 oder 1 stehen, wobei o und p nicht gleichzeitig für 0 stehen dürfen,

20

A3 und A4 gleich oder verschieden sind und

A³ wie A¹ definiert ist, wenn o=1 ist oder

für eine lineare C₂-C₃₀-Alkylengruppe, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkylengruppe steht, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein kann, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten C₁-C₄-Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylgruppen durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können und wobei A³ besonders bevorzugt für CH₃(CH₂)₁-Gruppen mit 1 = 1 bis 7 steht, wenn o=0 ist;

35 A4 wie A1 definiert ist, wenn p=1 ist bzw.

für eine lineare C₂-C₃₀-Alkylgruppe, vorzugsweise C₂-C₁₂-Alkylgruppe, die durch Sauerstoff, Schwefel, gegebenenfalls
einfach substituiertem Stickstoff unterbrochen sein kann, wobei diese unterbrechenden Gruppen nicht benachbart sein dürfen; wobei geeignete Aminsubstituenten C₁-C₄-Alkylgruppen umfassen, wobei die Alkylgruppen durch Fluor, Chlor, Brom,
Cyan, Methyl oder Ethyl substituiert sein können und wobei A³
besonders bevorzugt für CH₃(CH₂)₁-Gruppen mit 1 = 1 bis 7
steht, wenn p=0 ist;

15

n, m für 0, 1 oder 2 stehen, wobei die Summe n+m gleich 1 oder 2, vorzugsweise 2, ist; und

X für einen chiralen Rest steht.

Von den chiralen Resten X der Verbindungen der allgemeinen Formel IX sind unter anderem aufgrund der leichteren Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Dinaphthyloder Diphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Alkoholen oder Aminosäuren ableiten. Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

٠;

wobei

 L^1 $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, Halogen, COOR⁵, OCOR⁵, NHCOR⁵ ist und R⁵ für $C_1-C_4-Alkyl$ oder Wasserstoff steht.

Besonders bevorzugt sind

Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende Struk-15 turen aufweisen:

25

30

45

In obiger Definition für die Gruppen A^1 , A^2 , A^3 , A^4 , R^3 , R^4 , R^5 und L^1 stehen $C_1-C_{20}-Alkyl$ insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl,

- 35 Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, He-xyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl;
- 40 $C_1-C_4-Alkyl$ steht insbesondere für Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl oder tert-Butyl;

 $C_1-C_{20}-Alkoxy$ steht insbesondere für Alkoxygruppen, deren Alkylrest den oben genannten $C_1-C_{20}-Alkylgruppen$ entspricht; und

 C_2 - C_{30} -Alkylen steht insbesondere für Alkylengruppen, die dem zweiwertigen Rest der oben genannten C_2 - C_{20} -Alkylgruppen entsprechen, sowie für die linearen C_{21} - C_{30} -Homologe.

5 In einer besonderen Ausführungsform weist das nematische achirale polymerisierbare Monomer folgende Strukturformel X auf

In einer weiteren besonderen Ausführungsform weist das chirale polymerisierbare Monomer folgende Strukturformel XI oder XII auf

und/oder

15

25

Das Mengenverhältnis von achiralem nematischem Monomer zu chiralem Monomer wird so gewählt, dass das aus diesen Monomeren entstehende Polymerisat nach der Orientierung eine Ganghöhe der helikalen Überstruktur aufweist, die einer Wellenlänge im IR-Spektralbereich entspricht. Dabei hängt das Mengenverhältnis von der
Art der nematischen und chiralen Monomeren ab und muss von Einzelfall zu Einzelfall bestimmt werden.

Alternativ kann als Komponente B wenigstens ein cholesterisches 45 polymerisierbares Monomer der Gruppe b) verwendet werden. XII

Bevorzugte Monomere der Gruppe b) sind in der DE-A 19602848 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Insbesondere umfassen die Monomere b) mindestens ein cholesterisches polymerisierbares Monomer der Formel XIII

$$(Z^{1}-Y^{1}-A^{1}-Y^{2}-M^{1}-Y^{3})_{n}X$$
 (XIII)

Die Variablen sind dabei wie bei den Monomeren der Gruppe a) definiert. Die bevorzugten Ausgestaltungen gelten entsprechend.

Alternativ kann als Komponente B wenigstens ein cholesterisches vernetzbares Polymer der Gruppe c) verwendet werden.

- 15 Bevorzugte Polymere der Gruppe c) sind cholesterische Cellulosederivate, wie sie in der DE-A-197 136 38 beschrieben werden, insbesondere cholesterische Mischester von
 - (1) Hydroxyalkylethern der Cellulose mit
- 20 (2) gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren und
 - (3) ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.

Besonders bevorzugt sind Mischester, bei denen die über Ether
25 funktionen gebundenen Hydroxyalkylreste der Komponente (1) geradkettige oder verzweigte C2-C10-Hydroxyalkylreste, insbesondere Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethylreste umfassen. Die Komponente
(1) der einsetzbaren Mischester weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 1 Million auf. Bevorzugtermaßen

30 sind die Anhydroglukose-Einheiten der Cellulose mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 2 bis 4 mit Hydroxyalkylresten verethert. Die Hydroxyalkylgruppen in der Cellulose
können gleich oder verschieden sein. Bis zu 50 % davon können
auch durch Alkylgruppen (insbesondere C1-C10-Alkylgruppen) ersetzt

35 werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hydroxypropylmethylcellulose.

Als Komponente (2) der einsetzbaren Mischester sind geradkettige aliphatische C₁-C₁₀-Carbonsäuren, insbesondere C₂-C₆-Carbonsäuren, 40 verzweigte aliphatische C₄-C₁₀-Carbonsäuren, insbesondere C₄-C₆-Carbonsäuren oder geradkettige oder verzweigte Halogencarbonsäuren brauchbar. Die Komponente (2) kann auch Benzoesäure oder aromatisch substituierte aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Phenylessigsäure sein. Besonders bevorzugt ist die Komponente (2) ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure oder n-Valeriansäure, insbesondere unter

Propionsäure, 3-Cl-Propionsäure, n-Buttersäure oder Isobuttersäure.

Vorzugsweise ist die Komponente (3) ausgewählt unter ungesättig- 5 ten C_3-C_{12} -Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern einer derartigen Dicarbonsäure, insbesondere α,β -ethylenisch ungesättigten C_3-C_6 -Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern der Dicarbonsäuren.

- 10 Die Komponente (3) der einsetzbaren Mischester ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Undecensäure, insbesondere unter Acrylsäure oder Methacrylsäure.
- 15 Vorzugsweise ist die Komponente (1) mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 1,5 bis 3, insbesondere von 1,6 bis 2,7, besonders bevorzugt von 2,3 bis 2,6 mit der Komponente (2) und (3) verestert. Vorzugsweise sind etwa 1 bis 30-%, insbesondere 1 bis 20 % oder 1 bis 10 %, besonders bevorzugt etwa 5 bis 20 % der OH-Gruppen der Komponente (1) mit der Komponente (3) verestert.

Das Mengenverhältnis der Komponente (2) zu Komponente (3) bestimmt die Reflexionswellenlänge des Polymers.

Gut geeignete Polymere der Gruppe c) sind außerdem die in der DE-A-197 17 371 beschriebenen, propargylterminierten, cholesteri-schen Polyester oder Polycarbonate.

30 Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind Polyester oder Polycarbonate mit wenigstens einer Propargylendgruppe der Formel R⁶C=C-CH₂-, worin R⁶ für H, C₁-C₄-Alkyl, Aryl oder Ar-C₁-C₄-alkyl (z. B. Benzyl oder Phenethyl) steht, die direkt oder über ein Bindeglied an die Polyester oder Polycarbonate gebunden ist. Das Bindeglied ist vorzugsweise ausgewählt unter

(die Propargylgruppe ist an Z gebunden),

worin R^7 für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht, Z für O, S oder NR^8 steht, und R^8 für H, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl steht.

Vorzugsweise ist in den Polyestern die Propargylendgruppe über

gebunden.

5

Die Polyester enthalten vorzugsweise

- 10 (4) mindestens eine aromatische oder araliphatische Dicarbonsäureeinheit und/oder mindestens eine aromatische oder araliphatische Hydroxycarbonsäureeinheit und
 - (5) mindestens eine Dioleinheit.

15 Bevorzugte Dicarbonsäureeinheiten sind solche der Formel

insbesondere solche der Formel

40

wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen oder Phenyl, 15 wobei in den obigen Formeln

für NR 9 , S, O, (CH $_2$) $_r$ O(CH $_2$) $_q$, (CH $_2$) $_s$ oder eine Einfachbindung W steht,

Alkyl oder Wasserstoff bedeutet, \mathbb{R}^9

eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und r und q unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

Bevorzugte Hydroxycarbonsäureeinheiten sind solche der Formel

wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt 35 sind unter $C_1-C_4-Alkyl$, $C_1-C_4-Alkoxy$, Halogen oder Phenyl.

Bevorzugte Dioleinheiten sind solche der Formel

45

0

$$-0$$
 -0
 -0
 -0
 -0
 -0
 -0
 -0

$$-0$$
 $(CH_2)_n$ -0

insbesondere solche der Formel

20 wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, $COOR^{11}$, $OCOR^{11}$, $CONHR^{11}$ oder $NHCOR^{11}$ steht,

X für S, O, N, CH2 oder eine Einfachbindung steht,

25 A eine Einfachbindung, $(CH_2)_n$, $O(CH_2)_n$, $S(CH_2)_n$, $NR^{11}(CH_2)_n$,

$$CH_2$$
 , CH_2CH_2 , $-X$

oder bedeutet,

35 R11 Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

R10 Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugt sind Polyester, die mindestens eine Dicarbonsäureein-40 heit der Formel

und mindestens eine Dioleinheit der Formel

10 R¹⁰ O HO HO HO HO HO HO

wobei R^{10} für H, Halogen, $C_1-C_4-Alkyl$, insbesondere CH_3 oder $C(CH_3)_3$, oder Phenyl steht, enthalten.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind Diester der Formel P-Y-B-CO-20 O-A-O-CO-B-Y-P, worin P für eine Propargylendgruppe der oben definierten Formel steht, Y für O, S oder NR^{12} ($R^{12} = C_1-C_4-Alkyl$) steht, B für

jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, und A (zusammen mit den benachbarten Sauerstoffatomen) für eine der oben genannten Dioleinheiten steht.

Besonders bevorzugte Diester sind solche der oben genannten Formel, in der B für

insbesondere Diester der Formel

40 HC
$$\equiv$$
CCH₂O-B-CO-O-A-O-CO-B-OCH₂-C \equiv CH, worin

15

25

10

$$CH_3$$
 $S-(CH_2)_7CH_3$
 C_6H_5
 $Oder$
 $Oder$
 $S-(CH_2)_7CH_3$
 $Oder$
 $Oder$

A die unter (6) genannten Bedeutungen besitzt.

Weitere bevorzugte Verbindungen sind Polycarbonate, die mindestens eine Dioleinheit der oben genannten Formeln, insbesondere der Formeln

eingebaut enthalten.

Bevorzugte Polycarbonate sind dabei solche, die als Dioleinheiten mindestens eine mesogene Einheit der Formel

mindestens eine chirale Einheit der Formel

und gegebenenfalls eine nicht-chirale Einheit der Formel

enthalten, wobei R^{10} die oben angegebenen Bedeutungen besitzt und 15 insbesondere für H oder CH_3 steht.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche mit Propargylendgruppen der Formel $HC \equiv CCH_2O-R^{13}-CO$, worin R^{13} für

Als Polymere der Gruppe c) sind außerdem cholesterische Polycarbonate, die auch an nicht-terminaler Position photoreaktive Grup-25 pen enthalten, geeignet. Solche Polycarbonate werden in der DE-A-196 31 658 beschrieben. Sie entsprechen vorzugsweise der Formel XIV

35 wobei das Molverhältnis w/x/y/z etwa 1 bis 20/etwa 1 bis 5/etwa 0 bis 10/etwa 0 bis 10 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis w/x/y/z von etwa 1 bis 5/etwa 1 bis 2/etwa 0 bis 5/etwa 0 bis 5.

40 In der Formel XIV steht

45

A für eine mesogene Gruppe der Formel

B für eine chirale Gruppe der Formel

35 D für eine photoreaktive Gruppe der Formel

40 oder

und

45

E für eine weitere, nicht-chirale Gruppe der Formel

$$R^{14}$$

wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR¹⁵, OCOR¹⁵, CONHR¹⁵ oder
NHCOR¹⁵ steht,

X für S, O, N, CH2 oder eine Einfachbindung steht,

R15 für Alkyl oder Wasserstoff steht,

A eine Einfachbindung, $(CH_2)_n$, $O(CH_2)_n$, $S(CH_2)_n$, $NR(CH_2)_n$,

oder
$$CH_2$$
— H , CH_2CH_2 — H , H , H , H oder H

20

5

R¹⁴ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

25 Wenn R^{14} für Alkyl, Halogen und A für eine Einfachbindung stehen oder wenn R^{14} für H oder Alkyl und A für

$$-x$$
 - O(CH₂)_n - S(CH₂)_n oder - NR¹⁵(CH₂)_n

30

steht, handelt es sich um löslichkeitsverbessernde Gruppen. Beispiele hierfür sind

Isosorbid, Isomannid und/oder Isoidid ist die bevorzugte chirale Komponente.

40

Der Anteil der chiralen Diolstruktureinheiten liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 mol-% des Gesamtgehaltes an Diolstruktureinheiten, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, je nach gewünschtem Reflexionsverhalten.

Alternativ kann als Komponente B ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel (Gruppe d)) verwendet werden.

5 Bevorzugte Polymere der Gruppe d) sind beispielsweise vernetzbare, cholesterische Copolyisocyanate, wie sie in der US-A-08 834 745 beschrieben werden, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Solche Copolyisocyanate weisen wiederkehrende Einheiten der Formeln

10

$$\left(\begin{array}{c}
0 \\
C \\
\downarrow \\
R^{16}
\end{array}\right) \qquad (XV)$$

15

$$\left(\begin{array}{c}
0\\ C\\ -N\\ \downarrow\\ R^{17}
\end{array}\right) \qquad (XVI)$$

20

und gegebenenfalls der Formel

25

$$\begin{pmatrix}
c & N \\
 & N
\end{pmatrix}$$
(XVII)

worin

30

- R^{16} für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,
- R17 für einen vernetzbaren Rest steht und

35

R18 für einen achiralen Rest steht.

Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein verzweigtes 40 und unverzweigtes $C_1-C_{12}-Alkyl$, vorzugsweise $C_3-C_{12}-$, besonders bevorzugt $C_4-C_{10}-$, insbesondere $C_6-C_{10}-Alkyl$ zu verstehen.

Vorzugsweise ist R16 ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-,

45 Alkylphenyl- oder C_3-C_9 -Epoxyalkylresten oder Resten von Estern von C_1-C_6 -Fettsäuren mit C_1-C_6 -Alkanolen oder C_3-C_9 -Dialkylketonen. Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über

den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest R^{16} kann 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, $Di-C_1-C_4$ -alkylaminogruppen, CN, Halogenatomen oder C_1-C_4 -Alkylthiogruppen.

Vorzugsweise ist R¹⁶ ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten von Estern von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen, C₃-C₉-Dialkyl-ketonen und epoxidierten C₃-C₉-Epoxyalkylresten, wobei R¹⁶ durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden 10 und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder CF₃. Bevorzugte Substituenten für verzweigte oder unverzweigte Alkyl- oder Alko-xyreste sind ausgewählt unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN; für Ester von C₁-C₆-Fettsäuren mit C₁-C₆-Alkanolen unter Alkoxygruppen, Halogenatomen, CN oder CF₃ und für C₃-C₉-Dialkylketone 15 unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.

Insbesondere weist die Hauptkette des Restes R¹⁶ eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste R¹⁶, die 20 ausgewählt sind unter

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH} & -\text{O} & \text{CH}_2 \\ \\ * & \end{array}$$

$$CH_3$$
 $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - OC_2H_5$,

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ \\ -(CH_{2})_{5} O - CH_{2} \\ \\ * \end{array} , \quad CH_{2} - CH$$

$$-CH_2-CH-CH-CH_3 \quad und \quad -CH_2-CH-CH-CH_2-CH_3$$

Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente XV der einsetzbaren Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

Der Rest R¹⁷ der einsetzbaren Copolyisocyanate ist vorzugsweise

5 ausgewählt unter C₃-C₁₁-Alkenylresten, C₄-C₁₁-Vinyletherresten (=
Vinyl-C₂-C₉-Alkylethern), ethylenisch ungesättigten C₃-C₁₁-Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Monocarbonsäuren mit C₂-C₆-Alkanolen, wobei die Bindung an das NAtom über den Alkanolrest des Esters erfolgt. Besonders bevorzugt

10 ist der Rest ausgewählt unter Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat,
Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

Der Rest R¹⁸ besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest R¹⁶. Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

20 Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes R¹⁸ eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente XVII der erfindungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Hexylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abge25 leitet.

Die Komponenten XV, XVI und XVII sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis XV:XVI:XVII von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders be-30 vorzugtermaßen etwa 15:10:75 vorhanden.

Die Einheiten XV, XVI und XVII können in den einsetzbaren Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

- 35 Bevorzugt wird als Komponente B der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ein Gemisch aus wenigstens einem achiralen nematischen polymerisierbaren Monomer und einem chiralen polymerisierbaren Monomer, d. h. Gruppe a), verwendet.
- 40 Die Verbindung bzw. die Summe der Verbindungen A liegt vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 15 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 7 Gew.-% und speziell 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B, vor.

Die Zusammensetzung ist vorzugsweise entweder ein inniges Gemisch der Komponenten A und B oder eine Lösung oder Dispersion der Komponenten A und B in einem geeigneten Verdünnungsmittel. Dabei beträgt der Anteil an Verdünnungsmittel vorzugsweise 5 bis 95 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Geeignete Verdünnungsmittel sind für die Verbindungen der Gruppen a) oder b) lineare oder verzweigte Ester, besonders Essigsäuree-10 ster, cyclische Ether und Ester, Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, sowie Ketone, Amide, N-Alkylpyrrolidone, besonders N-Methylpyrrolidon, und insbesondere Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methylethylketon (MEK).

15

Geeignete Verdünnungsmittel für die Polymere der Gruppe c) sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Dichlorethan, 1,1,2,2-Tetrach-20 lorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind beispielsweise Ether, wie Dioxan, oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) einge-25 setzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdünnungsmittel, wie in der US-A-08 834 745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise

Ester α , β -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, mit C₁-C₁₂-Alkanolen, 30 C2-C12-Alkandiolen oder deren C1-C6-Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;

35

- Vinyl-C₁-C₁₂-alkylether, wie Vinylethyl-, Vinylhexyl- oder Vinyloctylether;
- Vinylester von C1-C12-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpro-40 pionat, Vinyllaurat;
 - C₃-C₉-Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
 - N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;

- vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
- Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie
 Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit
 Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldi10 methacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxyethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders bevorzugtes polymerisierbares Verdünnungsmittel ist Styrol.

15 Auch die Gemische der Gruppen a), b) oder c) können in kleinen Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte, a), b) oder c) zusetzbare, polymerisierbare Lösungsmittel sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis, Trisoder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacry-late. Die bevorzugte Zusatmenge liegt bei etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann zur Einstellung der Viskosität und des Verlaufverhaltens mit zusätzlichen Komponenten 25 vermischt werden.

Einsetzbar sind beispielsweise polymere Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden können. Als solche Mittel eignen 30 sich z. B. in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyester, Celluloseester, Polyurethane, Silikone, polyether- oder polyestermodifizierte Silikone. Besonders bevorzugt werden Celluloseester wie Celluloseacetobutyrat eingesetzt.

- 35 Auch die Zugabe geringer Mengen geeigneter Verlaufsmittel kann vorteilhaft sein. Einsetzbar sind etwa 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylatpolymere, wie die unter der Bezeichnung Byk 361 bzw. Byk 358 der Firma Byk-Chemie erhältlichen Acrylatcopolymere und die unter der Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifizierten silikonfreien Acrylatpolymere.
- 45 Gegebenenfalls enthält die Zusammensetzung auch Stabilisatoren gegen UV- und Witterungseinflüsse. Hierfür eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des

2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenztriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-s-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in 5 Form von Gemischen eingesetzt werden.

Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung, wenn sie photochemisch polymerisiert werden soll, handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen 10 sind solche nicht notwendig. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 15 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio]phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethyl-20 amino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,1-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, $(\eta^5$ -Cyclopentadienyl) $(\eta^6$ -isopropylphenyl)-eisen(II)-hexa-25 fluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, sowie Butandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropantriacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung einer wie zuvor beschriebenen Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung.

35 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Wärmeisolationsbeschichtung, umfassend wenigstens eine orientierte, gehärtete Schicht der erfindungsgemäßen Zusammensetzung.

Vorzugsweise umfasst die erfindungsgemäße Wärmeisolationsbe40 schichtung wenigstens ein IR-Strahlung reflektierendes, gehärtetes cholesterisches Polymer, das eine Ganghöhe der helikalen
Überstruktur aufweist, die einer Wellenlänge im IR-Spektralbereich entspricht.

20

Das cholesterische Polymer ist beispielsweise durch Orientierung und Härtung einer wie zuvor beschriebenen Komponente B der Gruppe a), b), c) oder d) erhältlich.

5 Umfasst die Wärmeisolationsbeschichtung wenigstens zwei Schichten, so weisen die die IR-Strahlung reflektierenden Polymere in den unterschiedlichen Schichten vorzugsweise jeweils unterschiedliche Ganghöhen der helikalen Überstruktur, die Wellenlängen im IR-Spektralbereich entsprechen, und/oder entgegengesetzte Chiralitäten (Händigkeit) auf. Ebenfalls bevorzugt ist es, wenn bei einer wenigstens 2-schichtigen Wärmeisolationsbeschichtung die Ganghöhe der helikalen Überstrukturen von jeweils 2, vorzugsweise benachbarten, Schichten gleich, ihre Chiralität jedoch entgegengesetzt ist. Gleichfalls bevorzugt ist es, wenn bei einer wenigstens 2-schichtigen Wärmeisolationsbeschichtung zwischen zwei Schichten mit helikaler Überstruktur gleicher Ganghöhe und gleicher Chiralität ein Medium vorliegt, das die Drehrichtung des transmittierten zirkular polarisierten Lichtes umkehrt, insbesondere eine sog. λ/2-Folie oder - Platte.

Vorzugsweise umfasst die Wärmeisolationsbeschichtung 1 bis 10 Schichten, besonders bevorzugt 1 bis 4 Schichten und speziell 2 Schichten. Vorzugsweise unterscheiden sich die beiden Schichten entweder in der Ganghöhe der helikalen Überstruktur oder in der 25 Chiralität. Besonders bevorzugt weisen die beiden Schichten die gleiche Ganghöhe der helikalen Überstruktur, jedoch entgegengesetzte Chiralitäten auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Ver30 fahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Wärmeisolationsbeschichtung, bei dem man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auf
ein Substrat aufträgt, gegebenenfalls orientiert und härtet. Die
Härtung erfolgt vorzugsweise durch Polymerisation der Monomere
der Gruppen a) oder b) oder des Lösungsmittels der Gruppe d) bzw.
35 durch Vernetzung des Polymers der Gruppe c).

Zur Herstellung weiterer Schichten wird den Vorgang des Aufbringens, Orientierens und Härtens wiederholt, wobei dabei vorzugsweise eine von der ersten Zusammensetzung verschiedene erfindungsgemäße Zusammensetzung verwendet wird, so dass die orientierten, durch Polymerisation der Monomere der Gruppe a) oder b) erhältlichen cholesterischen Polymere bzw. die orientierten cholesterischen Polymere bzw. die orientierten cholesterischen Polymere c) oder d) in unterschiedlichen Schichten eine andere Ganghöhe der helikalen Überstruktur und/
45 oder eine entgegengesetzte Chiralität aufweisen als diejenigen der ersten Schicht. Alternativ oder ergänzend kann zwischen zwei Schichten mit helikaler Überstruktur gleicher Ganghöhe und glei-

cher Chiralität ein Medium eingebaut werden, das die Drehrichtung des transmittierten zirkular polarisierten Lichtes umkehrt, insbesondere eine sog. $\lambda/2$ -Folie oder - Platte.

5 Die zuvor gemachten Ausführungen zu den bevorzugten Zusammensetzungen und Wärmeisolationsbeschichtungen gelten hier entsprechend.

Das Substrat ist vorzugsweise transparent. Das transparente Sub-10 strat kann beispielsweise ein Glasbaustein, eine Fensterscheibe, Autoscheibe oder eine zu Isolationszwecken auf Glas zu klebende Folie sein.

Das Aufbringen der cholesterischen IR-reflektierenden Schicht auf 15 das Substrat kann mittels üblicher Verfahren erfolgen, beispiels-weise mittels Verfahren, die ausgewählt sind unter Luft-Rakelbeschichtung, Rakelbeschichtung, Luftmesserbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzenbeschichtung, Transferwalzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, "kiss-coating", 20 Gießbeschichtung, Spraybeschichtung, Spinnbeschichtung oder Druckverfahren, wie Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset- oder Siebdruck.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann mit jedem geeigneten 25 Verdünnungsmittel vor dem Aufbringen auf das Substrat verdünnt werden. Geeignete Verdünnungsmittel sind die vorstehend genannten.

Die Härtung der aufgebrachten IR-reflektierende(n) Schicht(en)

30 kann thermisch, photochemisch oder durch Elektronenstrahl erfolgen.

Selbstverständlich muss die Härtung in der cholesterischen Phase und unter Erhalt der cholesterischen Phase erfolgen.

Werden mehrere Schichten aufgebracht, können diese jeweils einzeln aufgetragen, gegebenenfalls orientiert, gegebenenfalls getrocknet und gehärtet werden. Es ist jedoch ebenso möglich, mehrere oder auch alle aufzubringende Schichten in einem Auftragungsvorgang nass-in-nass auf den zu beschichtenden Gegenstand aufzubringen, gegebenenfalls gemeinsam zu trocknen und danach gemeinsam zu härten. Voraussetzung für das gleichzeitige Auftragen der cholesterischen Schichten ist jedoch, dass es nicht zu einer Interdiffusion zwischen verschiedenen Schichten mit unterschied-45 lichem Reflexionsverhalten kommt.

Für das gleichzeitige Auftragen der cholesterischen Schichten sind Gießverfahren besonders geeignet, insbesondere Messer- bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren. Die genannten Gießverfahren sind beispielsweise in der DE-A-19 504 930, der EP-A-431 630, der DE-A-3 733 031 sowie der EP-A-452 959 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung ist insbesondere zur Her
10 stellung von farbig getönten Isolierfenstern oder wärmeisolierenden transparenten Baustoffen oder zur Isolierung von Wohn-, Bürooder Industriebauten gegen Wärmestrahlung geeignet. Außerdem ist
die erfindungsgemäße Zusammensetzung auch zur Verwendung im Automobilsektor, insbesondere zur Herstellung von wärmeisolierenden

15 farbig getönten Verbundglasscheiben, besonders geeignet. Die mit
der erfindungsgemäßen Wärmeisolationsbeschichtung versehenen Gegenstände sind daher ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

20 Aufgrund der Gegenwart der Verbindung A weist die erfindungsgemäße Wärmeisolationsbeschichtung eine Farbtönung, vorzugsweise eine bläuliche oder grünliche Farbtönung, auf. Zudem absorbiert Verbindung A vorteilhafterweise IR-Strahlung, so dass die Wärmeisolationseigenschaften der Beschichtung verbessert werden, da 25 nicht reflektierte IR-Strahlung absorbiert und nicht transmittiert wird.

Die erfindungsgemäße Wärmeisolationsbeschichtung weist eine nach ISO 9050 bestimmte Transmission von Licht im Wellenlängenbereich 30 von 350 bis 750 nm von wenigstens 70 %, vorzugsweise wenigstens 72 % auf.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen, ohne sie jedoch einzuschränken.

Beispiel

35

40

Als nematisches achirales polymerisierbares Monomer verwendete man eine Verbindung der Formel X.

Als chirales polymerisierbares Monomer verwendete man eine Verbindung der Formel XI.

Als Verbindung A verwendete man eine Verbindung der Formel I, wo-45 rin P für ein Quaterrylimid der Formel II steht, das am Quaterrylengerüst mit 6 tert-Alkylphenoxy-Resten symmetrisch substituiert ist (n = 6) und keine Halogen-Substituenten trägt (m = 0) und worin R^2 für Alkyl-substituiertes Phenyl steht. Diese Verbindung wird nachfolgend als Ia bezeichnet.

Als Lösungsmittel verwendete man Tetrahydrofuran (THF).

Ein Gemisch der Verbindungen X, XI und Ia, des Verlaufsmittels Byk 361 (10%ig; Fa. Byk Chemie) und des Photoinitiators Irgacure 184 der Fa. Ciba in den in Tabelle 1 aufgeführten Konzentrationen in 10 g THF wurde mit einem Rakel in der in Tabelle 1 jeweils 10 aufgeführten Nassschichtdicke auf eine PET-Folie aufgetragen.

Nach Abdampfen des Lösungsmittels bei ca. 85 °C bildete sich eine homogene, transparente, grüngetönte Schicht. Diese wurde mittels einer UV-Lampe gehärtet.

Tabelle 1

15

30

	Versuch	Menge (X)	Menge	Menge	Menge	Menge
		[g]	(XI) [g]	(Ia) [g]	(Byk 361)	(Irgacure)
20					[g]	[g]
	A	1,5	_	0,15	0,5	0,2
	В	4,5	-	0,45	0,5	0,2
	С	4,5	0,245	0,45	0,5	0,2

Die visuelle Beurteilung ergab die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 2

Schichtdicke $[\mu m]$ Visuelle Beurteilung Versuch 4,0 transparent 5,5 transparent A beginnende Trübung 7,0 trüb 3,8 35 5,8 zunehmende Trübung В 7,1 zunehmende Trübung 3,5 transparent 5,3 C transparent 6,6 transparent 40

Die Messung der Transmission bei den Versuchen B und C nach ISO 9050 bestätigte die visuelle Beurteilung. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

	Versuch	Schichtdicke [µm]	Tvis [%]	Tsol [%]
5	В	3,8	59,2	51,6
	С	3,5	72,8	38,8

 T_{vis} = Transmission im Wellenlängenbereich von 350 bis 750 nm T_{sol} = Transmission im Wellenlängenbereich von 350 bis 2500 nm

Soll-Werte nach ISO 9050:

 $T_{vis} > 70 %$

 $T_{sol} < 40 %$

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, umfassend

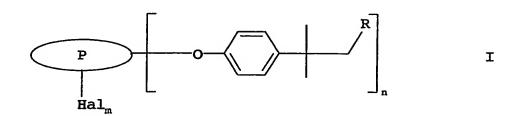
i) wenigstens eine Strahlung absorbierende tert-Alkylphenoxysubstituierte polycyclische Verbindung A der allgemeinen Formel I

10

15

20

5



worin

P für einen gegenüber Basen und Nukleophilen stabilen, gegebenenfalls Arylsubstituenten tragenden, konjugierten polycylischen Rest steht, der keine Gruppierungen aus der Gruppe -CO-NH-CO-, -COOH und -CO-O-CO- enthält;

für einen C₁-C₈-Alkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffkette 25 durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR1-, -CO- und -SO2-, unterbrochen sein kann, wobei die Kohlenstoffkette gegebenenfalls ein- oder mehrfach substituiert ist mit gleichen oder verschiedenen Resten, ausgewählt unter C1-C6-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der gegebe-30 nenfalls weitere Heteroatome enthält und/oder aromatisch ist, oder für einen C5-C8-Cycloalkyl-Rest steht, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen, ausgewählt unter -O-, -S-, -NR1-, -CO- und -SO2- unterbrochen sein kann, wobei das Kohlenstoffgerüst gegebenenfalls ein- oder mehrfach 35 durch C1-C6-Alkyl substituiert ist;

 R^1 für Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl steht;

40 Hal für Chlor und/oder Brom steht;

m eine Zahl von 0 bis 15 bedeutet; und

n eine Zahl von 1 bis 16 bedeutet, wobei die Summe m + n \leq 16 ist

und

- ii) wenigstens eine härtbare IR-Reflektor-Komponente B, die
- a) wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer und wenigstens ein chirales polymerisierbares Monomer;
- b) wenigstens ein cholesterisches polymerisierbares Monomer;
- c) wenigstens ein cholesterisches vernetzbares Polymer; oder
- d) wenigstens ein cholesterisches Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel

enthält.

15

10

5

- Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei in der Verbindung A 2. der allgemeinen Formel I die Gruppierung P einen basenstabilen Rest aus der Gruppe der Naphthaline, Anthracene, Phenanthrene, Tetracene, Perylene, Terrylene, Quaterrylene, Pentary-20 lene, Hexarylene, Anthrachinone, Indanthrone, N-substituierten Naphthalin-1,8-dicarbonsäuremonoimide, N,N'-disubstituierten Naphthalin-1,8:4,5-tetracarbonsäurediimide, N-substituierten Perylen-3,4-dicarbonsäuremonoimide, N,N'-disubstituierten Perylen-3,4:9,10-tetracarbonsäurediimide, N,N'-25 disubstituierten Terrylen-3,4:11,12-tetracarbonsäurediimide, N,N'-disubstituierten Quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimide, Acridine, Carbazole, Dibenzofurane, Dinaphthofurane, Benzimidazole, Benzthiazole, Phenazine, Dioxazine, Chinacridone, Metallphthalocyanine, Metallnaphthalocyanine, Metallporphyrine, Cumarine, Dibenzofuranone, Dinaphthofuranone, 30 Benzimidazolone, Indigoverbindungen, Thioindigoverbindungen, Chinophthalone, Naphthochinophthalone und Diketopyrrolopyrrole bedeutet.
- 35 3. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend 0,01 bis 20 Gew.-% Verbindung A, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.
- 4. Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wo40 bei Komponente B wenigstens ein achirales nematisches polymerisierbares Monomer und wenigstens ein chirales polymerisierbares Monomer enthält.

Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, um-5. fassend weiterhin wenigstens einen Hilfstoff, der ausgewählt ist unter Photoinitiatoren, Bindemitteln, Verlaufsmitteln und Stabilisatoren gegen UV- und Witterungseinflüsse.

6.

- Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung.
- Wärmeisolationsbeschichtung, umfassend wenigstens eine orien-10 7. tierte, gehärtete Schicht einer Zusamensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- Wärmeisolationsbeschichtung nach Anspruch 7, umfassend wenigstens ein orientiertes, IR-Strahlung reflektierendes, gehär-15 tetes cholesterisches Polymer, das eine Ganghöhe der helikalen Überstruktur aufweist, die einer Wellenlänge im IR-Spektralbereich entspricht.
- Wärmeisolationsbeschichtung nach Anspruch 8, umfassend wenig-20 9. stens 2 Schichten, wobei die die IR-Strahlung reflektierenden Polymere in den unterschiedlichen Schichten jeweils unterschiedliche Ganghöhen der helikalen Überstruktur, die Wellenlängen im IR-Spektralbereich entsprechen, und/oder entgegengesetzte Chiralitäten aufweisen. 25
- 10. Verfahren zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, bei dem man eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 auf ein Substrat aufträgt, gegebenenfalls orientiert und härtet. 30
 - 11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die Härtung durch Polymerisation der Monomere der Gruppen a) oder b) oder des Lösungsmittels der Gruppe d) bzw. Vernetzung des Polymers der Gruppe c) erfolgt.
 - 12. Mit einer Wärmeisolationsbeschichtung nach einem der Ansprüche 7 bis 9 versehene Gegenstände.

35

(12) NACH DEM VERTRAGER R DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBITUTE DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



10/518711

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/005427 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 19/42, C03C 17/32, G02B 5/28, B32B 17/10, C08F 222/20
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007201
- (22) Internationales Anmeldedatum:

4. Juli 2003 (04.07.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 30 388.6

5. Juli 2002 (05.07.2002) DE

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PARKER, Robert [GB/DE]; Q 2, 9-10, 68161 Mannheim (DE). SCHNEI-DER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstr.5f, 67122 Altrip (DE). WAGENBLAST, Gerhard [DE/DE]; Am Judenacker 8, 67157 Wachenheim (DE). BÖHM, Arno [DE/DE]; Kirchwaldstrasse 75, 68305 Mannheim (DE).
- (74) Anwälte: POHL, Michael usw.; Ludwigsplatz 4, 67059 Ludwigshafen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 14. Oktober 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

- (54) Title: COMPOSITION FOR PRODUCING A THERMAL INSULATION COATING
- (54) Bezeichnung: ZUSAMMENSETZUNG ZUR HERSTELLLUNG EINER WÄRMEISOLATIONSBESCHICHTUNG
- (57) Abstract: The invention relates to a composition for producing a thermal insulation coating, which comprises at least one radiation-absorbing compound and at least one IR reflector constituent. The invention also relates to a thermal insulation coating comprising the aforementioned oriented and cured composition, and to a method for the production thereof.
- (57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Herstellung einer Wärmeisolationsbeschichtung, die wenigstens eine Strahlung absorbierende Verbindung und wenigstens eine IR-Reflektor-Komponente umfasst, eine Wärmeisolationsbeschichtung, die diese orientierte, gehärtete Zusammensetzung umfasst, und ein Verfahren zu deren Herstellung.



Internation pplication No PCT/EP 03/07201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09K19/42 C03C17/32 G02B5/28 B32B17/10 C08F222/20 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) CO9D IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages A DE 197 45 647 A (BASF AG) 1,4,6-9, 22 April 1999 (1999-04-22) claims 1,8,9,11 & WO 99 19267 A (BASF AG) 22 April 1999 (1999-04-22) cited in the application WO 02 076988 A (BASF AG ; ERK PETER (DE); P,A 1 BECK GEORG (DE); BOEHM ARNO (DE); HELFER)
3 October 2002 (2002-10-03)
cited in the application claims 1,8 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex. Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention "E" earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed 'invention cannot be considered novel or cannot be considered to filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is clied to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) involve an inventive step when the document is taken alone document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means in the art. *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 17 December 2003 30/12/2003 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 Miao, K



Internation Spplication No
PCT/EP 03/07201

	PCI/EP 03/0/201						
C.(Continu	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category °	Citation of document, with Indication, where appropriate, of the relevant passages		Retevant to claim No.				
Α	US 6 180 025 B1 (STOHR ANDREAS ET AL) 30 January 2001 (2001-01-30) claim 1 & DE 198 17 069 A (CLARIANT GMBH) 21 October 1999 (1999-10-21) cited in the application		1				
A	US 5 942 030 A (GONZALEZ GOMEZ JUAN ANTONIO ET AL) 24 August 1999 (1999-08-24) claims 1,9,10 & DE 196 02 848 A (BASF AG) 31 July 1997 (1997-07-31) cited in the application		1				



Internation pplication No PCT/EP 03/07201

Information on patent family members

	tent document In search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DF	19745647	Α	22-04-1999	DE	19745647 A1	22-04-1999
UL.	15, 4001,	••	LL 0. 1999	ĀŪ	756953 B2	30-01-2003
				AU	1154099 A	03-05-1999
				BR	9813066 A	22-08-2000
				CA	2304705 A1	22-04-1999
				CN	1276773 T	13 –12–200 0
				WO	9919267 Al	22-04-1999
				ΕP	1025057 A1	09-08-2000
				JP	2001519317 T	23-10-2001
				NO	20001845 A	10-04-2000
				NZ	503564 A	31-05-2002
				TR	200001011 T2	21-09-2000
WO	02076988	Α	03-10-2002	WO	02076988 A2	03-10-2002
US	6180025	B1	30-01-2001	DE	19817069 A1	21-10-1999
•				EP	0950701 A1	20-10-1999
				JP	2000080319 A	21-03-2000
IIS	5942030	Α	24-08-1999	DE	19602848 A1	31-07-1997
•	05 1200	••		AT	216416 T	15-05-2002
				AU	729139 B2	25-01-2001
				AU	1544197 A	20-08-1997
				DE	59707060 D1	23-05-2002
				MO	9727252 A1	31-07-1997
				EP	0885264 A1	23-12-1998
				JP	2000504366 T	11-04-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C09K19/42 C03C17/32 G02B5/28

B32B17/10

C08F222/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und cvtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 197 45 647 A (BASF AG) 22. April 1999 (1999-04-22) Ansprüche 1,8,9,11 & WO 99 19267 A (BASF AG) 22. April 1999 (1999-04-22) in der Anmeldung erwähnt	1,4,6-9, 12
P,A	WO 02 076988 A (BASF AG ;ERK PETER (DE); BECK GEORG (DE); BOEHM ARNO (DE); HELFER) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,8	1
	-/	
	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu X Siehe Anhang Patentfamilie	

Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : 'A' Veröffentlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definien, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden
"E" älleres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationaler Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelha scheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum eine	er erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
soli oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (ausgeführt)	erden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung wie kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber n dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

"P" Veröffenlächung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
17. Dezember 2003	30/12/2003
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Mi ao, K



Internation Aktenzeichen
PCT/EP 03/07201

0 /Farton	ung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweil erforderlich unter Angabe der in Betracht k	ommenden Telle	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 180 025 B1 (STOHR ANDREAS ET AL) 30. Januar 2001 (2001-01-30) Anspruch 1 & DE 198 17 069 A (CLARIANT GMBH) 21. Oktober 1999 (1999-10-21) in der Anmeldung erwähnt		1
A	US 5 942 030 A (GONZALEZ GOMEZ JUAN ANTONIO ET AL) 24. August 1999 (1999-08-24) Ansprüche 1,9,10 & DE 196 02 848 A (BASF AG) 31. Juli 1997 (1997-07-31) in der Anmeldung erwähnt		

	echerchenbericht tes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DF	19745647	Α	22-04-1999	DE	19745647	A1	22-04-1999
DL	_5/ 100:1/	**	0. 2000	AU		B2	30-01-2003
				AU	1154099	Α	03-05-1999
				BR		Α	22-08-2000
				CA	2304705		22-04-1999
				CN	1276773	-	13-12-2000
				WO	9919267		22-04-1999
				EP	1025057	A1	09-08-2000
				JP	2001519317	Ţ	23-10-2001
				NO	20001845		10-04-2000
				NZ	503564		31-05-2002
				TR	200001011	12	21-09-2000
WO	02076988	Α	03-10-2002	WO	02076988	A2	03-10-2002
US	6180025	B1	30-01-2001	DE	19817069	A1	21-10-1999
30		- -		ΕP	0950701	A1	20-10-1999
				JP	2000080319	Α	21-03-2000
115	5942030	A	24-08-1999	DE	19602848	A1	31-07-1997
	77 1200	••		ĀT	216416	T	15-05-2002
				AU	,		25-01-2001
				AU	1544197		20-08-1997
				DE	59707060		23-05-2002
				WO	9727252		31-07-1997
				EP	0885264		23-12-1998
				JP	2000504366	т	11-04-2000